Aus dem Zahnärztlichen Institut der Universität Würzburg.
(Direktor: Prof. Dr. P. Wustrow).

Erhebungen über den Magnesium- und Calciumgehalt menschlicher Zähne

INAUGURAL-DISSERTATION

verfaßt und der

Hohen Medizinischen Fakultät

der

Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg

zur

Erlangung der Doktorwürde in der Zahnheilkunde

vorgelegt von

Hubert Schönwolf

Zahnarzt aus Frankfurt a. d. Oder.

1933

Buchdruckerei Richard Mayr, Würzburg.

Gedruckt mit Genehmigung der Medizinischen Fakultät der Universität Würzburg.

Referent: Prof. Dr. med. et med. dent. P. Wustrow.

Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA40153309_0036

Die meisten der bisher gemachten Analysen über die chemische Zusammensetzung menschlicher Zähne erstrecken sich nur auf die Untersuchung des Schmelzes oder des Dentins. Für das menschliche Dentin gibt Bertz folgende Mittelwerte an:

Ca	38,18%
Mg	1,50%.

Der Schmelz das härteste und wasserärmste Gebilde des menschlichen Körpers, besteht nach einer Analyse von Bertz aus:

Ca	50,22%
Mg	0,75%.

Frühere Analysen von Morichini, Berzelius, Lassaigne und Pepy weichen von den neueren Untersuchungen so stark ab, daß ich die Anführung ihrer Resultate nicht für notwendig erachte. Die Schwierigkeit der Isolierung der einzelnen Zahnsubstanzen voneinander, um eine quantitative Bestimmung vornehmen zu können, machen uns neben der Verschiedenheit der Untersuchungsmethoden die wesentlichste Ursache der Differenzen verständlich. Den gesamten Zahn: Schmelz, Dentin und Zement untersuchte Gaßmann. Er konnte Ca, Mg, K, Na, Phosphorsäure, Kohlensäure, Fluor und Chlor nachweisen. Schwefelsäure wurde nicht gefunden, dagegen konnte er Spuren von Eisen nachweisen, das sicherlich aus dem in der Pulpahöhle eingeschlossenem Blut stammte. König und Weber untersuchten die Zahnkronen tierischer und menschlicher Zähne. König fand, daß die menschlichen Zahnkronen besser verkalkt sind, als diejenigen der Hunde. Weber stellte auch einen allerdings etwas geringeren Unterschied als König zwischen dem Calciumgehalt der mesnchlichen Zähne und dem der Wiederkäuer fest.

Schwierigkeiten bei der Analyse des Ca und Mg-Gehaltes eines Zahnes entstehen dadurch, daß das Ca und Mg an Phosphorsäure gebunden sind. Um Mg und Ca getrennt quantitativ fällen zu können, stehen uns verschiedene Wege offen. Es stehen uns mehrere Methoden der Fällung zur Verfügung. Nicht erlaubt ist es, die Phosphorsäure während der Fällung des Ca und Mg beizubehalten.

Das Ausfällen der Phosphorsäure an sich kann geschehen durch Magnesiamixtur (Mischung von 45 Gramm Magnesiumchlorid und 105 Gramm Ammoniumchlorid auf 1 Liter Wasser und einigen Tropfen Salzsäure) oder durch Fällung der Phosphorsäure durch Ammoniummolybdat und nachheriger Umsetzung mit Magnesiamixtur. Diese Methoden können aber bei der Untersuchung der Zähne nicht angewandt werden, da wir das im Zahn vorhandene Magnesium untersuchen wollen. Es würde in diesem Falle ein vorheriges Ausfällen von Mg oder bei zu großer Zugabe von Magnesiamixtur ein Ueberschuß an Mg entstehen. Daher wurde die Phosphorsäure durch Eisenchlorid entfernt. Fehlerquellen können nur auftreten bei ungenügender Zugabe von Ammoniumacetat. Der Grund hierfür liegt in dem Uebergehen von Eisenchlorid in das Filtrat. Das Bedenken, daß in dem kolloidalen Niederschlag von Eisenphosphat und Eisenacetat Ca und Mg mitgerissen werden, was an sich eintritt (Fehlergrenze beträgt bis zu 10%) wird durch das wiederholte Fällen vermieden.

Nach den neuesten Untersuchungen besonders von W. M. Fischer (Ztschr. anorg. Chem. 153, 62, 1926) ist die Fällung des Ca als Oxalat bei 80 Grad vorzunehmen. Wird diese Temperatur nicht eingehalten, so fällt unter 80 Grad nicht alles Ca aus, und falls es ausfallen sollte, dann so feinkörnig, daß es durch das Filter läuft. Über 80 Grad besteht die Gefahr, daß das Mg mit ausfällt.

Der Titer der Kaliumpermanganatlösung wurde in folgender Weise eingestellt.

Einem Liter destilliertem Wasser wurden 3,3 Gramm Kaliumpermanganat zugefügt und 10 Minuten im Sieden erhalten. Dies geschah, um eine schnelle Oxydation der im Wasser enthaltenen oxydierbaren Stoffe zu erreichen. Darauf wurde durch Glaswolle filtriert. Diese Methode hat den Vorteil, daß der Titer 3 Monate lang konstant bleibt. Die Einstellung des Titers geschah mit Natriumoxalat nach Sörensen (Fabrikat Schering und Kahlbaum). Es wurden ca. 0,12 Gramm Natriumoxalat auf 10 Milligramm genau gewogen, in einen Titrierkolben mit verdünnter Schwefelsäure gebracht und mit Kaliumpermanganat titriert. Diese Titration wurde dreimal ausgeführt und der Mittelwert genommen. Der Faktor läßt sich aus folgenden Formeln berechnen.

$$J_1 = \frac{2 \times \text{Molekulargew. } KMnO_4 \times \text{Gewicht v. } Na_2C_2O_4}{5 \times \text{Molekulargew. } Na_2C_2O_4 \times \text{ccm verbrauchte } KMnO_4}$$

$$J = \frac{J_1 + J_2 + J_3}{3}$$

$$F = \frac{1/10 \text{ n. } KMnO_4}{J}$$

Das $KMnO_4$ war um 1,1729 stärker als 1/10 n. $KMnO_4$.

Zu den Versuchen wurden Zähne genommen, die noch vollkommen unversehrt waren und keine kariösen Einschmelzungen zeigten. Das Pulpengewebe wurde im Zahn zurückgelassen. Es könnte dadurch in Ca-Gehalt eine aber nur ganz geringe Verschiebung aufgetreten sein. Von der Volumenbestimmung wurde abgesehen, da durch das Vorhandensein des Pulpenkavums diese Bestimmung ungenau geworden wäre. Es wurden verlagerte Zähne untersucht, die also außerhalb jeder Funktion gestanden hatten, Zähne mit geringgradiger und sehr starker Abkauung. Die Zähne wurden zunächst mit scharfen Instrumenten mechanisch, darauf mit Alkohol und Aether gereinigt. Nachdem der Zahn im Exsiccator getrocknet worden war, wurde er auf einer chemischen Wage genau gewogen. Der Zahn wurde darauf in einem 100 ccm fassenden Becherglas in 10 prozentiger Salzsäure gelöst. Die klare Lösung wurde in einem 600 ccm Becherglas auf 200 ccm verdünnt. Die Lösung wurde auf ungefähr 40 Grad erwärmt und mit Ammoniumkarbonat versetzt bis eine bleibende Trübung auftrat. War die Lösung sehr stark salzsauer, d. h. war das Gewicht des Zahnes kleiner als 1,5 Gramm, so mußte die Salzsäure vorher durch Einengen vertrieben werden. Die entstandene Trübung wurde durch einige Tropfen 10% iger Salzsäure in Lösung gebracht. Hierauf wurde Ammoniumacetat hinzugefügt. Für 1 Gramm Substanz ungefähr 4—5 Gramm. Darauf wurde tropfenweise normal Eisenchlorid hinzugefügt bis die über dem gelblich weißlichen Niederschlag stehende Flüssigkeit hellbraun erschien. Dann wurde heißes Wasser hinzugefügt, daß im ganzen auf jedes Gramm Substanz 300 ccm kamen. Man siedete ungefähr 1 Minute die Flüssigkeit, dann ließ man den Niederschlag absetzen und filtrierte. Der Niederschlag wurde mit heißem ammoniumacetathaltigem Wasser ausgewaschen. Durch Hinzufügen von konzentrierter

Salzsäure wurde der Niederschlag gelöst und mit Ammonkarbonat genau neutralisiert. Der entstandene Niederschlag wurde nochmals filtriert und das Filtrat zum ersten Filtrat hinzugefügt. Das ammoniakalische Filtrat wurde auf 250 ccm eingedampft und das Ca mit Ammoniumoxalat bei 80 Grad gefällt. Nach mindestens 6stündigem Stehen wurde filtriert, ohne die Hauptmenge des Kalziumoxalates auf das Filter zu bringen. Man stellte nun das Becherglas mit dem Kalziumoxalatniederschlag unter das Filter und löste die Spuren des Oxalates auf dem Filter mit heißer Salzsäure. Darauf wurde das Filter mit Wasser ausgewaschen. Der Niederschlag wurde vollständig in Salzsäure gelöst, die Lösung auf 80 Grad erhitzt und das Ca mit Ammoniumhydroxyd als Oxalat ausgefällt. Nach wenigstens 6stündigem Stehen wurde filtriert und der Niederschlag quantitativ auf das Filter gebracht. Der Niederschlag wurde mit ammoniumnitrathaltigem Wasser solange ausgewaschen bis keine Chlorreaktion mehr auftrat. Darauf spritzte man den Niederschlag soweit als möglich in einen 400 ccm Titrierkolben, der Rückstand wurde in heißer 10% iger Schwefelsäure vom Filter gelöst. Man engte die Flüssigkeit auf ca. 250 ccm ein, ließ sie erkalten, brachte sie in einen Maßkolben von 250 ccm und füllte bis zur Marke auf. Man entnahm 50 ccm, ergänzte auf 100 ccm und erwärmte auf 60 Grad. Jetzt wurde mit $KMnO_4$ titriert und daraus der Gehalt an Ca berechnet.

Das Filtrat aus der Ca-Fällung enthielt das Mg. Man engte die Flüssigkeit auf ungefähr 300 ccm ein und machte sie mit Salzsäure schwach sauer. Darauf erwärmte man die Flüssigkeit auf ungefähr 50 Grad, fügte Ammoniumchlorid und einen Ueberschuß von Ammoniumphosphat hinzu. Man achtete darauf, daß die Flüssigkeit auch dann noch sauer war. (Prüfung geschah mit Methylrot). Hierauf ließ man mit Hilfe einer Bürette langsam Ammoniumhydroxyd zusammenfließen, bis ein Farbumschlag auf gelb eintrat. Dann fügte man ein Fünftel des Gesamtvolumens an 10% igem Ammoniak hinzu. Nach 24 Stunden wurde die Lösung filtriert. Der Niederschlag wurde mit verdünnter Salzsäure vom Filter gelöst, es wurde nachgewaschen und die Lösung auf 40 Grad erwärmt. Dann fügte man wiederum Ammoniak bis zum Farbumschlag hinzu und weiterhin noch Ammoniak zirka $^1/_5$ des Gesamtvolumens. Nach 24 Stunden

wurde filtriert und der Niederschlag quantitativ auf das Filter gebracht. Die letzten Reste wurden mit einem befeuchteten Filtrierpapier herausgeholt. Das Waschen des Niederschlages wurde mit ammonnitrat- und ammoniakhaltigem Wasser durchgeführt. Das Filter wurde in einem Tiegel naß verascht, bis der Niederschlag rein weiß war. Im Falle, daß sich der Niederschlag nicht weiter glühen ließ, ließ man den Tiegel erkalten, fügte ein Körnchen Ammoniumnitrat hinzu und erwärmte vorsichtig, bis alles Ammoniak verflüchtigt war. Darauf glühte man 20 Minuten vor dem Gebläse, ließ im Exsiccator erkalten und wog. Aus der gefundenen Menge errechnete man das Mg.

Beispiel: Das Gewicht des Zahnes beträgt 0,4525 Gramm. Zur Titration der Oxalsäure wurden 54,3 ccm $KMnO_4$ gebraucht. Diese 54,3 ccm $KMnO_4$ sind der Mittelwert aus 3 Bestimmungen, die mit je ein Fünftel des in Schwefelsäure gelösten Ca-Oxalates ausgeführt wurden. Da nun ein Zehntel normal $KMnO_4$ gleich 0,002005 Gramm Ca aequivalent ist, läßt sich der Ca-Gehalt nach folgender Formel bestimmen.

$$Ca = \frac{\text{ccm d. verbraucht. Lös. } KMnO_4 \times \text{Fakt. } KMnO_4 \times \text{Aequiv. Fakt.} \times 100}{\text{Gewicht des Zahnes.} \times 10}$$

Gewicht des Zahnes	= 0,4525	
Verbrauchte ccm v $KMnO_4$	= 54,3	
Faktor v. $KMnO_4$	= 1,1729	
Aequivalentfaktor v. Ca	= 0,020045	
log 1,1729	= 0,06927	+
log 10	= 1,00000	+
log 0,020045	= 0,30179—2	+
log 54,3	= 1,73480	+
	= 3,10586—2	−
log 0,4525	= 0,65562—1	−
	= 1,45024	
	Ca = 28,199%	

Der Mg-Gehalt berechnet sich aus folgender Formel.

$$Mg = \frac{\text{Gewicht v. Mg } P_2O_7 \times \text{Aequivalentfaktor} \times 100}{\text{Gewicht des Zahnes}}$$

Gewicht v. Mg P_2O_7	=0,0128	log 0,0128	= 0,10721 —2	+
		log 0,2184	= 0,33925 —1	+
Aequivalentfakt. v. Mg	= 0,2184	log 100	= 2,00000	+
Gewicht des Zahnes	= 0,4525		= 2,44646 —3	−
		log 0,4525	= 0,65562 —1	−
			= 1,79084 —2	
			Mg = 0,6177%	

Incisivi:

	Gewicht	$KMnO_4$ ccm	Ca %	$Mg_2P_2O_7$	Mg %
1	0,4525	54,3	28,199	0,0128	0,6151
2	0,7396	91,2	28,968	0,0215	0,6358
3	1,0428	120,9	27,253	0,0290	0,6072
I	1,1226	163,3	31,299	0,0364	0,6483
II	0,9374	121,9	30,580	0,0274	0,6381
III	0,8562	103,5	28,332	0,0241	0,6145

Canini:

1	1,4417	166,5	27,139	0,0443	0,6710
2	0,9835	113,1	27,024	0,0296	0,6581
3	1,3740	166,0	28,393	0,0428	0,6798
I	1,0268	131,1	30,003	0,0294	0,6253
II	1,0589	133,1	29,526	0,0315	0,6491
III	0,8975	114,1	29,853	0,0248	0,6038

Praemolaren:

1	0,9900	117,9	27,985	0,0287	0,6331
2	1,3457	162,1	28,304	0,0373	0,6052
3	1,2540	146,6	27,480	0,0361	0,6286
I	1,2664	141,3	27,524	0,0332	0,6010
II	1,9862	117,3	27,943	0,0278	0,6151
III	1,3925	168,6	28,453	0,0400	0,6283

Molaren:

1	1,9067	230,9	28,458	0,0588	0,6743
2	2,6361	311,9	27,804	0,0794	0,6578
3	2,7850	343,1	28,950	0,0872	0,6834

Weisheitszähne:

I	2,1406	251,0	27,554	0,0617	0,6295
II	1,6081	190,9	27,896	0,0503	0,6831
III	1,9895	232,3	27,432	0,0595	0,6528

1, 2, 3 } stark abgekaute Zähne mit Schmelzsprüngen, Schmelz bräunlich verfärbt.

I, II, III } etwas oder nicht abgekaute Zähne, Schmelz unverfärbt.

Bei der Betrachtung der Tabelle können wir zwischen den einzelnen Zähnen keinen großen Unterschied im Ca- und Mg-Gehalt feststellen. Viele Autoren sehen den Grund zur Kariesdisposition der Zähne in ihrem zu geringen Kalkgehalt. Da bekanntlich die Weisheitszähne leichter zu kariösen Einschmelzungen neigen als die übrigen Zähne das Gebisses (die Disposition des Weisheitszahnes zu kariösen Einschmelzungen ist wohl zum größten Teil aus seiner schlechten Reinigungsmöglichkeit zu erklären) so könnten diese Untersuchungen gegen die Annahme dieser Autoren angeführt werden.

Gaßmann hat prähistorische und rezente Zähne auf ihren Kalkgehalt untersucht und keinen Unterschied feststellen können. Dem prähistorischen Menschen aber war die Karies wohl unbekannt, während der heutige Mensch im ganz großen Ausmaß von dieser Krankheit befallen ist. Dennoch ist der Kalkgehalt der gleiche geblieben. Auch Black kann zur Bekräftigung dieser Meinung angeführt werden. Er hat 268 Zähne verschiedenster Herkunft auf ihren Kalkgehalt untersucht und zwar Zähne mit und ohne kariöse Einschmelzungen von jungen und alten Individuen. Die Zähne mit kariösen Einschmelzungen hatten durchschnittlich einen um ein Prozent geringeren Kalkgehalt aufzuweisen, der sicherlich nicht für die Entstehung der Karies verantwortlich gemacht werden kann. Ulrich hat ebenfalls den Kalkgehalt gesunder und kariöser Zähne desselben Mundes untersucht und bei den kariösen Zähnen einen um ½% geringeren Kalkgehalt gefunden. Untersuchungen von Kirsch scheinen im entgegengesetzten Sinn zu sprechen. Achtzig Schwangere wurden im Verlauf ihrer Schwangerschaft beobachtet. Der Zahnzustand wurde zu Beginn und am Ende der Untersuchung, die sich auf 6 Monate erstreckte, aufgezeichnet. Die eine Hälfte der Frauen erhielt tägliche Kalkgaben (Calcan, Calzinit), die andere Hälfte erhielt keine Kalkpräparate. Am Ende der Untersuchungszeit hatte die erste Hälfte einen Verlust von 1,75 Zahn pro Kopf, während die zweite Hälfte einen Verlust von 3,32 Zähne pro Kopf zu beklagen hatte. Röse, Walter und Reichenbach haben nachgewiesen, daß die Trinkwasserhärte, also ein kalkreiches Wasser, einen positiven Einfluß auf die Kariesfrequenz hat.

Das Verhältnis von Ca und Mg, das Loew als Kalkfaktor bezeichnet, scheint für die Kariesdisposition von Wichtigkeit zu sein.

Howe hat 25 Zähne ohne und 25 Zähne mit kariösen Einschmelzungen untersucht. Die letzteren hatten noch einmal soviel Mg wie die Ersteren. Von skorbutischen Meerschweinchen betrug bei 14 Zähnen der durchschnittliche Prozentsatz 2,881% Mg, bei den gesunden Tieren fand man 1,085%. Gaßmann hat im rachitischen Knochen 0,74% Mg gefunden im Gegensatz dazu im gesunden Knochen nur 0,10%. Auch fand er bei prähistorischen Zähnen nur 0,28% Mg, dagegen bei rezenten Zähnen 0,84% Mg. Alle Ergebnisse der bisher gemachten Untersuchungen lassen darauf schließen, daß für die Kariesdisposition nicht die Quantität des Kalkgehaltes der Zähne ausschlaggebend ist, sondern die Art der Verbindung zwischen organischen und anorganischen Stoffen. In diesem Sinne spricht auch die von Gaßmann angegebene Formel, die eine komplexe Verbindung höherer Ordnung darstellt.

$$Ca \left\{ \begin{matrix} O\ PO_3Ca \\ Ca \\ O\ PO_3Ca \end{matrix} \right\}_3 CO_3$$

Für die Anregung zu vorliegender Arbeit gestatte ich mir, Herrn Professor Dr. med. et med. dent. P. Wustrow an dieser Stelle meinen besonderen Dank abzustatten.

Literaturangabe.

1. Bertz: Zitiert nach Port-Euler, Lehrb. d. Zahnheilk. Wies. 1915. Band I, S. 72.
2. Biltz H. und Biltz W.: Ausführung quantitativer Analysen. Verlag von S. Hirzel, Leipzig 1930.
3. Black: Konservierende Zahnheilkunde, Berlin 1914. S. 140. Verlag H. Meußer.
4. Gaßmann: Hoppe-Seylers Zeitschrift f. Physiol. Chemie, 55. Band, Nr. 6 1908. Chem. Unters. d. Zähne, Verl. Trübner Straßburg 1908.
5. Kantorowicz: Handwörterbuch der Zahnheilkunde, 1. Band S. 414 Barth & Meußer, Leipzig und Berlin 1929.
6. Kiewe: Gravidität und Kalkstoffwechsel. Med. Diss. v. 29. Oktober 1929. Berlin.
7. Kirsch: Ueber den Einfluß der Kalkgaben auf die Kariesfrequenz der Schwangeren und Wöchnerinnen. Diss. Göttingen 1922.
8. König, Otto: Beitrag zum Ca-Geh. in tierischen und menschl. Zahnkronen. Diss. Würzburg 1932.
9. Küster, F. W.: Logarithm. Rechentafel für Chemiker. Walter De Gruyter 1925 Berlin und Leipzig.
10. Loew: Der Kalkbedarf von Mensch und Tier. 3. Aufl. München 1924. Verlag d. ärztl. Rundschau v. Otto Gmelin.
11. Reichenbach: Die Bedeutung der Härte des Trinkwassers in der Landschaft Davos. 1924, Referat in: Schweiz. Vjschr. Zahnheilk. S. 102.
12. Richet: Dictionnaire de Physiologie. Felix Alcan, Paris 2. Band S. 387. 1897.
13. Röse: Zahnverderbnis und Speichelbeschaffenheit. Dtsch. Mschr. Zahnheilk. 1905. S. 705 XXIII. Jahrg. 12. Heft.
14. Ulrich: Chemical Analysis of Teeth affected by dental caries and by Pyorrhoea alveolaris. Dent. Cosmos 1925. S. 178.
15. Walter: Erdsalzgehalt des Trinkwassers und Kariesfrequenz. Schweiz. Monatsschr. Zahnheilk. März 1922 S. 99.
16. Weber, Franz: Ist ein Unterschied im Ca-Gehalt menschlicher Zahnkronen und der der Wiederkäuer feststellbar? Diss. Würzburg 1932.
17. Virchow: Archiv für pathol. Anatomie und Physiologie: Ueber die Gewebselemente der Knorpel, Knochen und Zähne. 5. Band S. 170 Verl. G. Reimer Berlin 1853.
18. Virchow: Untersuchungen über die Konstitution des Zahnschmelzes. 14. Band S. 13. Verl. G. Reimer, Berlin 1862.

19. Treadwell: Lehrbuch der analytischen Chemie. Leipzig und Wien, Franz Deuticke 1927.
20. W. M. Fischer: Ztschr. anorg. Chemie 153, 62, 1926.
21. Berzelius
22. Lassaigne
23. Morichini
24. Pepy
zitiert nach: Archiv für pathol. Anatomie und Physiologie und für klinische Medizin, herausgeg. v. Virchow. Felix Hoppe: Ueber Konstitution d. Zahnschmelzes. XXIV. Band S. 14 Verl. G. Reimer, Berlin 1862.

Lebenlauf.

Ich, Hubert Schönwolf, wurde am 16. November 1909 in Frankfurt/Oder als Sohn des Eisenbahn-Obersekretärs Karl Schönwolf und seiner Ehefrau, geb. Kurz, geboren.

Nach Besuch des Realgymnasium in Frankfurt/Oder erwarb ich mir am 2. März 1929 das Reifezeugnis dieser Anstalt.

Hierauf widmete ich mich dem Studium der Zahnheilkunde an der Universität Würzburg.

Nach beendetem Staatsexamen, das ich mit Note I bestand, erhielt ich am 25. November 1932 meine Approbation als Zahnarzt.

Seit 1. Dezember 1932 bin ich an der Universitäts-Zahnklinik Würzburg als Volontärassistent tätig.

Hiermit versichere ich, daß ich die Arbeit selbst angefertigt und keine Literatur als die angegebene benutzt habe.

H. Schönwolf.